

Composite metallic foam catalyst layered structure for high throughput methanol reformer

Patent Number: DE19534433
Publication date: 1996-10-10
Inventor(s): KOHNKE HANS JOACHIM DIPL PHYS [DE]
Applicant(s): DAIMLER BENZ AG [DE]
Requested Patent: DE19534433
Application Number: DE19951034433 19950916
Priority Number(s): DE19951034433 19950916
IPC Classification: B01J35/04; C01B3/22; B01J23/80; B01J101/32; C07C31/04
EC Classification: B01J35/04; C01B3/32B2
Equivalents:

Abstract

Novel layered structure is used to carry the catalyst of a methanol reformer reactor. It has a novel compressed metal foam substrate layer (1), into the pores of which, the catalyst is fixed. Also claimed is a method to make the catalyst layer structure described, in which a graded catalyst powder conforming to the pore size, is introduced into the foam. The substrate is then consolidated, using a rolling mill unit. Pref. on one side of the substrate, a layer (2) of copper powder is applied, and/or a surface structure (3) is embossed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

Description



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 195 34 433 C 1

⑥ Int. Cl.⁶:
B 01 J 35/04
C 01 B 3/22
// (B 01 J 23/80,
101:32)C 07 C 31/04

⑳ Aktenzeichen: 195 34 433.2-41
㉑ Anmeldetag: 16. 9. 95
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 10. 10. 96

DE 195 34 433 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,
DE

㉕ Erfinder:

Kohnke, Hans Joachim, Dipl.-Phys., 34123 Kassel, DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 22 42 907

㉗ Katalysatorschichtstruktur für einen Methanolreformierungsreaktor und Verfahren zu ihrer Herstellung

㉘ Katalysatorschichtstruktur für einen Methanolreformierungsreaktor und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Katalysatorschichtstruktur zur Verwendung in einem Methanolreformierungsreaktor, insbesondere in einem Plattenreaktor, sowie auf ein zu deren Herstellung geeignetes Verfahren.

Es wird vorgeschlagen, die Katalysatorschichtstruktur durch eine verdichtete Metallschaum-Trägerschicht zu realisieren, in deren Poren das Katalysatormaterial fixiert ist. Dabei wird das Katalysatormaterial als geeignet fraktioniertes Pulver in die Metallschaumporen eingebracht. Anschließend wird dann die das Katalysatorpulver enthaltende Metallschaum-Trägerschicht verdichtet, wodurch das Katalysatormaterial in den Poren fixiert bleibt.

Verwendung bei der Methanolreformierung.

DE 195 34 433 C 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Katalysatorschichtstruktur zur Verwendung in einem Methanolreformierungsreaktor und auf ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Beim Aufbau von Methanolreformierungsreaktoren spielt die makroskopische Struktur des Katalysators, z. B. des bekannten Katalysators $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, eine entscheidende Rolle.

Die für die Methanolreformierung geeigneten Katalysatoren, wie der calcinierte, oxidische Katalysator $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, sind typischerweise empfindlich gegen Wassereinwirkung und Temperaturen oberhalb 350°C . Ein flächiges Aufbringen von Katalysatoren an Trägerstrukturen in Form von Plasmaspritzen erscheint im vorliegenden Fall problematisch, da der gewünschte mikroskopische und atomare Aufbau schwer zu realisieren ist. Häufig werden zur Methanolreformierung Platten- oder Rohrbündelreaktoren eingesetzt, in die der Katalysator in Form von Schüttungen gepreßter Pellets eingebracht ist.

Da die Methanolreformierungsreaktion stark endotherm verläuft, sind in den Reaktoren meist Heizeinrichtungen vorgesehen. So ist in der Offenlegungsschrift JP 2-30601 (A) ein Plattenreaktor zur Methanolreformierung offenbart, bei dem heizbare Platten parallel angeordnet sind und von wärmeleitfähigen Abstandshaltern auf Abstand gehalten werden. Die zwischen den Heizplatten gebildeten Abstände dienen als Reaktionsräume, in die eine Schüttung geeigneter Katalysatorpellets eingebracht sind. Ein Problem bei diesen Schüttungen gepreßter Pellets mit Katalysator stellt deren geringe Wärmeleitfähigkeit dar.

Es ist des weiteren z. B. aus der Offenlegungsschrift FR 2 679 927 A1 bekannt, offenporige Katalysatorschichtstrukturen als Metallschäume dadurch herzustellen, daß zunächst ein Schaumstoff aus organischem Material erzeugt und dieser anschließend mit dem Katalysator selbst oder mit einem Katalysatorträger beschichtet bzw. ausgegossen wird. Anschließend wird das organische Schaumstoffmaterial herausgelöst, so daß ein Metallschaum verbleibt, der bereits den Katalysator enthält oder der als Trägerschicht dient, die dann mit katalytisch aktivem Material beschichtet wird. Analog offenbart die Auslegeschrift DE 22 42 907 keramisch-metallische bzw. metallische Katalysatorträger, die dadurch erhalten werden, daß zunächst ein Schaumstoffgerüst aus organischem Material erzeugt wird, das anschließend mit einer Suspension ausgegossen wird, die als Feststoffkomponente den Katalysatorträger bzw. den Katalysator enthält, und daß anschließend das Gerüst nach dem zumindest teilweisen Erhärten der Gießmasse ohne Zerstörung des bei der Erhärtung entstandenen Gebildes herausgelöst bzw. entfernt wird.

Der Erfindung liegt als technische Problem die Bereitstellung einer Katalysatorschichtstruktur zugrunde, mit welcher die endotherme Methanolreformierungsreaktion bei vergleichsweise großen Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor und hoher Belastung mit zufriedenstellendem Wirkungsgrad, insbesondere in Plattenreaktoren, durchgeführt werden kann. Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Katalysatorschichtstruktur anzugeben.

Dieses Problem wird durch eine Katalysatorschichtstruktur mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 3 gelöst. Bei der Katalysatorschichtstruktur nach An-

spruch 1 ist der Katalysator in den Poren einer verdichteten Metallschaum-Trägerschicht fixiert. Je nach Wahl von Dicke, Porosität und anschließender Verdichtung der Metallschaum-Trägerschicht können flächenhafte Katalysatorschichtstrukturen mit unterschiedlicher Dicke, Katalysatorbelegung und Porosität bereitgestellt werden. Mit dieser Katalysatorschichtstruktur wird ein metallischer und damit hoch wärmeleitfähiger Kontakt zu einer als Wärmequelle dienenden Platte, eine Durchdringung der Katalysatorschichtstruktur mit einer wärmeleitenden Phase und eine hohe Porosität für die Zu- und Abführung der beteiligten Reaktionsgase im Reformierungsreaktor erreicht. Das Verfahren nach Anspruch 3 eignet sich zur Herstellung dieser Katalysatorschichtstruktur. Das Verdichten der Metallschaum-Trägerschicht kann dabei in einfacher Weise mittels einer Walzenstandanlage erfolgen.

In einer Weiterbildung der Erfindung nach Anspruch 2 kann auf einer Seite der Katalysatorschichtstruktur eine als Pulverschicht aufgebrachte und verdichtete Kupferschicht vorgesehen sein. Diese Kupferpulverschicht begünstigt den Wärmekontakt der Katalysatorschichtstruktur mit einer auf dieser Seite angrenzenden, als Wärmequelle dienenden Platte innerhalb eines Plattenreaktors. Alternativ oder zusätzlich kann die Katalysatorschichtstruktur auf einer Seite, die im Einsatz im Reaktor dem jeweiligen Reaktionsraum zugewandt ist, mit einer Oberflächenstrukturierung versehen sein. Die dadurch aufgerauhte Oberfläche der Katalysatorschichtstruktur beeinflusst die Strömungscharakteristik der Reaktionsgase in günstiger Weise z. B. durch Erzeugen von Turbulenzen. Weiter wird durch das Einprägen des Oberflächenmusters eine angestrebte Öffnung des oberen, meist stärker verdichteten Schichtstrukturbereiches erreicht.

In einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach Anspruch 4 wird eine Oberflächenstrukturierung auf einer Seite der Katalysatorschichtstruktur mittels einer Strukturwalze oder eines aufgelegten Netzes in einer Walzenstandanlage eingepreßt.

Das Aufbringen einer Kupferpulverschicht auf eine Trägerschichtseite, die im Reaktoreinsatz einer als Wärmequelle dienenden Platte zugewandt ist, erfolgt in einer Weiterbildung der Erfindung nach Anspruch 5 durch Aufbringen und Verdichten einer Schicht aus Kupferpulver in einer Walzenstandanlage.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird nachfolgend beschrieben.

Die einzige Figur zeigt eine ausschnittsweise Perspektivansicht einer Katalysatorschichtstruktur für die Methanolreformierung.

Die ausschnittsweise dargestellte Katalysatorschichtstruktur beinhaltet eine verdichtete Metallschaum-Trägerschicht (1), wobei als Metalle beispielsweise Nickel und Kupfer geeignet sind, in deren Poren ein $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator fixiert ist, wie in der Figur gepunktet symbolisiert. Die Verdichtung der Metallschaum-Trägerschicht (1) und damit die Dichte des in sie eingebrachten Katalysatorpulvers sind zu den Rändern hin stetig. Auf die in der Figur untere Seite der Katalysatorschichtstruktur ist eine schwarz wiedergegebene, verdichtete Kupferpulverschicht (2) aufgebracht. Auf die gegenüberliegende, in der Figur obere Seite der Katalysatorschichtstruktur ist ein Netzmuster (3) eingepreßt, durch welches voneinander getrennte, rechteckförmige Erhebungen ausgebildet sind.

Die gezeigte Katalysatorschichtstruktur läßt sich fol-

gendermaßen herstellen. Zunächst wird die Metallschaum-Trägerschicht (1) bereitgestellt. Hierzu wird das betreffende Metall, z. B. Nickel oder Kupfer, elektrochemisch auf einer Schaumstoff-Opferschicht aus einem Kunststoffmaterial abgeschieden. Die verwendeten Schaumstoffe können in ihren Dicken, Korngrößen und Porenradien auf den jeweiligen Anwendungsfall abgestimmt gewählt werden. Mittels einer Hydrolyse wird dann der Kunststoff entfernt, und es bleibt als Negativabdruck die Metallschaum-Trägerschicht mit der jeweils gewünschten Dicke und den gewünschten Porengrößen, z. B. zwischen 0,1 mm bis 1 mm. Parallel dazu wird ein an die Porengrößen der Metallschaum-Trägerschicht (1) angepaßt fraktioniertes und gesiebtes Katalysatorpulver aus $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ bereitgestellt.

Anschließend wird das Katalysatorpulver trocken oder als pastöse Masse in die Poren der Metallschaum-Trägerschicht (1) eingebracht. Dann wird die Metallschaum-Trägerschicht (1) mit dem in ihre Poren eingelagerten Katalysator in einen Walzenstand verdichtet. Durch diese Verdichtung wird der Katalysator in den Metallschaumporen fixiert. Je nach Bedarf können auf diese Weise flächenhafte, mit dem Katalysator gefüllte Metallschaum-Trägerschichten (1) mit unterschiedlicher Dicke, z. B. zwischen 0,3 mm und 2 mm, verschiedener Katalysatorbelegung, z. B. zwischen $0,02 \text{ g/cm}^2$ bis $0,2 \text{ g/cm}^2$ und unterschiedlicher Porosität hergestellt werden. Die so gefertigten Trägerschichten sind typischerweise ca. 10 cm breit und beliebig lang, flexibel und können Biegeradien bis zu 2 cm unbeschadet überstehen. Bei Bedarf kann die Trägerschicht strukturiert hergestellt werden. Außerdem kann die Trägerschicht auch als Sandwichstruktur aus mehreren übereinanderliegenden Einzelschichtlagen gefertigt werden.

Als nächstes wird auf eine Seite der mit dem Katalysator gefüllten und verdichteten Metallschaum-Trägerschicht (1) die Kupferpulverschicht aufgebracht, die dann im Walzenstand verdichtet und an die mit dem Katalysator gefüllte Metallschaum-Trägerschicht angebunden wird. Die verdichtete und fixierte Kupferpulverschicht (2) wird auf die gewünschte Schichtdicke kalibriert.

In einem nächsten Schritt wird die Netzmuster-Oberflächenstrukturierung (3) in die der Kupferpulverschicht (2) gegenüberliegende Seite der Metallschaum-Trägerschicht (1) im Walzenstand unter Verwendung einer Strukturwalze oder eines auf die Trägerschicht aufgelegten Netzes eingeprägt.

Die solchermaßen realisierte Katalysatorschichtstruktur eignet sich besonders zur Verwendung in einem Plattenreaktor für die Methanolreformierung. Dabei wird die Katalysatorschichtstruktur mit ihrer Kupferpulverschichtseite in Kontakt zu einer wärmetragenden Platte des Reaktors angeordnet. Die Kupferpulverschicht (2) gewährleistet einen guten metallischen und damit auch thermischen Kontakt zu der jeweiligen wärmetragenden Platte, wobei sich dieser Kontakt unter den gegebenen Betriebsbedingungen, 300°C bei reduzierender Atmosphäre, von selbst durch Sinterprozesse einstellt. Auf diese Weise wird ein inniger, metallischer und damit thermisch gut leitfähiger Kontakt zwischen den aktiven Zentren des in den Poren des Metallschaums befindlichen Katalysators und dem Heizmedium im Reaktor bereitgestellt, so daß die zur Durchführung der endothermen Methanolreformierung nötige Wärme problemlos zum aktiven Katalysator gelangen kann. Die Durchdringung der Katalysatorschichtstruktur mit der wärmeleitenden Metallschaumphase und die

hohe Metallschaumporosität für die Zu- und Abführung der an der Methanolreformierungsreaktion beteiligten Gase ermöglicht hohe Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor. Die Aktivität des Katalysators ist dabei ausreichend groß, so daß hohe Belastungswerte bei zufriedenstellendem Wirkungsgrad eingestellt werden können. Die Elastizität der Katalysatorschichtstruktur selbst darf nicht durch die metallische Kupferphase dominiert werden, da diese Temperaturwechsel zwischen 250°C und 300°C mit plastischer Verformung quittieren könnte. Um dies zu vermeiden, wird eine Belegungsdichte mit oxidischem Katalysator von wenigstens $0,055 \text{ g/cm}^2$ gewählt.

Messungen zeigen, daß beim Einsatz von flächenhaften Katalysatorschichtstrukturen eine gleichmäßige Überströmung der Katalysatorschichten bzw. -bänder von starkem Einfluß auf den Wirkungsgrad ist. Mit der Netzmuster-Oberflächenstrukturierung (3), die im Reaktor der Reaktionsraumseite zugewandt ist, wird eine raue Oberfläche zur Erzeugung erwünschter Turbulenzen und zur Öffnung der oberen, meist stärker verdichteten Schichtbereiche bereitgestellt, was eine gleichmäßige Überströmung des in den Metallschaum eingebrachten Katalysators begünstigt. Durch die Einprägung des Netzmusters (3) wird die verdichtete Metallschaum-Trägerschicht (1) in ihrem oberen Bereich unter Bildung der voneinander getrennten Erhebungen gebrochen.

Im Plattenreaktor sind zwischen je zwei Katalysatorschichtstrukturen, d. h. Katalysatorbändern, vorzugsweise Abstandhalter angeordnet, die gleichzeitig als Gasverteiler wirken. Diese Abstandhalter dürfen im relevanten Temperaturbereich ebenfalls keine plastische Verformung zeigen und sollten stets einen großflächigen Anpreßdruck ausüben, um ein Eindringen in die Katalysatorschichtstruktur zu verhindern. Kupfer und Edelstahl sind daher als Materialien für diese Abstandhalter weniger geeignet, empfehlenswert erscheinen hingegen Aluminiumgestricke, Keramikwolle oder Nikkelschaum, wobei eine Analyse zeigt, daß letzterer nicht katalytisch aktiv ist.

Für einen mit der erfindungsgemäßen Katalysatorschichtstruktur ausgestatteten Plattenreaktor ergeben sich bei zufriedenstellenden Werten von Umsatz und Belastung vergleichsweise hohe Mengen an erzeugtem Wasserstoff, da die Katalysatorhöhe in dieser Katalysatorschichtstruktur wesentlich höher ist als beispielsweise in Anordnungen mit Katalysatorpelletschüttungen. Außerdem läßt sich bei der erfindungsgemäßen Katalysatorschichtstruktur die benötigte Wärme besser an den aktiven Katalysator heranführen als dies bei den herkömmlichen Platten- oder Rohrbündelreaktoren mit Katalysatorpelletschüttung der Fall ist.

Patentansprüche

1. Katalysatorschichtstruktur für einen Methanolreformierungsreaktor, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine verdichtete Metallschaum-Trägerschicht (1) aufweist, in deren Poren der Katalysator fixiert ist.
2. Katalysatorschichtstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf einer Seite der Metallschaum-Trägerschicht (1) eine Kupferpulverschicht (2) aufgebracht und/oder eine Oberflächenstrukturierung (3) eingeprägt ist.
3. Verfahren zur Herstellung der Katalysatorschichtstruktur für einen Methanolreformierungs-

reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die Poren einer Metallschaum-Trägerschicht (1) ein an die Porengrößen der Metallschaum-Trägerschicht angepaßt fraktioniertes Katalysatorpulver eingebracht und die das Katalysatorpulver enthaltende Metallschaum-Trägerschicht, insbesondere mittels einer Walzenstandanlage, verdichtet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in eine Seite der Metallschaum-Trägerschicht (1) mittels einer Strukturwalze oder eines aufgelegten Netzes in einer Walzenstandanlage eine Oberflächenstrukturierung (3) eingeprägt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf eine Seite der Metallschaum-Trägerschicht (1) eine Kupferpulverschicht (2) aufgebracht und in einer Walzenstandanlage verdichtet wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

